

51

Int. Cl. 2:

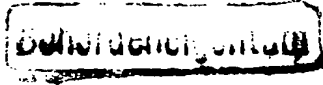
**C 25 D 5/54**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 25 D 17/00

C 25 D 21/00

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 28 21 271 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 28 21 271**

21

Aktenzeichen:

P 28 21 271.7

22

Anmeldetag:

16. 5. 78

43

Offenlegungstag:

25. 10. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

14. 4. 78 Schweiz 4005-78

54

Bezeichnung:

Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Metallen

71

Anmelder:

BBC AG Brown, Boveri & Cie, Baden, Aargau (Schweiz)

74

Vertreter:

Lück, G., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 7891 Küssaberg

72

Erfinder:

Nagel, Hartmut, Dr., Wettingen; Stucki, Samuel, Dr., Baden;  
Aargau (Schweiz)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:  
DE-AS 14 96 834

**DE 28 21 271 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Metallen der Vertikalreihen IB und VIII des periodischen Systems, ferner von Zn, Cd, Sn und Pb auf einem Feststoffelektrolyten, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffelektrolyt (1) getrocknet, in einer das Metall als Salz enthaltenden Lösung behandelt, dass der derart imprägnierte Feststoffelektrolyt in destilliertem Wasser gespült, in eine Sandwich-Elektrolysezelle eingesetzt und einem Elektrolysevorgang unterworfen wird, derart, dass als Anode und als Kathode poröse unlösliche Elektroden verwendet werden und die Zelle mit destilliertem Wasser konstanter Temperatur gespeist und unter einer konstanten Stromdichte gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Anode der Sandwich-Elektrolysezelle ein Platinnetz (3) und als Kathode ein Graphitfilz (4) vorgesehen ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Feststoffelektrolyt (1) ein Kunststoffpolymer vorgesehen ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Kunststoffpolymer (1) eine Folie auf der Basis perfluorierter Sulfosäuren vorgesehen ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) der Platingruppe angehört und dass es in der Lösung als Chlorid oder als Komplexsalz vorliegt.

909843/0562

ORIGINAL INSPECTED

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Metall (10) beschichtete Feststoffelektrolyt (1) während einer halben Stunde in einem Bad von  $\ln$ -Salzsäure ausgekocht wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Platinmetall Platin und als Komplexsalz cis-Diamminplatindinitrit vorgesehen ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Platinmetall Platin und als Lösung des Komplexsalzes 0,05 bis 0,6 g  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  in 100 ml destillierten Wassers bei  $90^\circ\text{C}$  vorgesehen sind, wobei die Imprägnation während 30 min durchgeführt wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während einer Stunde bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Platinmetall Rhodium vorgesehen ist, dass 0,15 bis 0,25 g  $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, die Lösung auf  $90^\circ\text{C}$  gebracht und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei  $90^\circ\text{C}$  imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während einer Stunde bei einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Platinmetall Iridium oder Ruthenium vorgesehen ist, dass 0,2 bis 0,3 g  $\text{Ir Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ru Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $60^\circ\text{C}$  gelöst, die Lösung mit
- 25

909843/0562

2821271

- 3 -

- 10 bis 15 ml konzentriertem  $\text{NH}_3$  aq und 0,5 ml verdünnter Hydrazinlösung  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  versetzt und eine Stunde auf  $60^\circ\text{C}$  gehalten wird, dass ferner der Feststoffelektrolyt in die Lösung gebracht und während 30 min bei  $80^\circ\text{C}$  imprägniert wird, und dass schliesslich der imprägnierte Feststoffelektrolyt während 30 min bei einer Stromdichte von  $0,035 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  unter einem Druck von 14 bar in der sich in einem Druckgefäss befindlichen Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Platinmetall Palladium vorgesehen ist, dass 0,15 bis 0,25 g  $\text{Pd Cl}_2$  in 100 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $90^\circ\text{C}$  gelöst und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei  $90^\circ\text{C}$  imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während einer Stunde bei einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) Kupfer oder Silber ist, dass 0,15 bis 0,25 g  $\text{Cu SO}_4$  oder  $\text{Ag NO}_3$  in 100 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei  $90^\circ\text{C}$  imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während einer Stunde bei einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von 30 bis  $40^\circ\text{C}$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) Nickel ist, dass 0,4 bis 0,6 g  $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 100 ml destilliertem  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $90^\circ\text{C}$

909843/0562

5 gelöst und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei 90°C imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während 30 min bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 60°C in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.

10 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) Zink ist, dass 0,4 bis 0,6 g Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O in 100 ml destilliertem H<sub>2</sub>O bei 90°C gelöst und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei 90°C imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während 30 min bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 25°C in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.

15 15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) Zinn ist, dass eine 0,4- bis 0,6-prozentige Lösung von Sn SO<sub>4</sub> in destilliertem H<sub>2</sub>O hergestellt und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei 90°C mit besagter Lösung imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während 20 30 min bei einer Temperatur von 60°C und einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.

25 16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das abzuscheidende Metall (10) Blei ist, dass 0,4 bis 0,6 g Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O in 100 ml destilliertem H<sub>2</sub>O bei 90°C gelöst und der Feststoffelektrolyt während 30 min bei 90°C imprägniert wird, und dass der imprägnierte Feststoffelektrolyt während 30 min bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 30 60°C in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert wird.

809843/0562

17. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Imprägnierung des Feststoffelektrolyten (1) ein das abzuscheidende Metall (10) in Form einer Salzlösung enthaltendes  
5 Bad und zur Ausführung der Elektrolyse eine Sandwich-Elektrolysezelle mit einer Platinnetz-Anode (3), einer Graphitfilz-Kathode (4) und einer Zufuhrvorrichtung (17, 18; 22, 23) für destilliertes Wasser vorgesehen ist.
- 10 18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Druckgefäß für die Elektrolysezelle vorgesehen ist.
- 15 19. Nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 hergestellter, mit mindestens einem der genannten Metalle beschichteter Feststoffelektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass das die Oberflächenschicht bildende Metall (10) in feinverteilter Form mit einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 150 cm<sup>2</sup> pro cm<sup>2</sup> Feststoffoberfläche vorliegt, dass die Metall-Partikel mit dem Feststoff fest verwachsen sind und dass ihre Haftfestigkeit unabhängig  
20 vom Wassergehalt des Feststoffelektrolyten ist und dass die Metall-Oberflächenschicht auf ihrer dem Feststoff zugekehrten Seite (12) schwarz, auf ihrer Aussen-seite (11) dagegen metallisch glänzend erscheint.
- 25 20. Feststoffelektrolyt nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Feststoff eine Kunststoffpolymer-Folie auf der Basis perfluorierter Sulfosäuren vorgesehen ist.
- 30 21. Feststoffelektrolyt nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall das Element Platin, Rhodium,  
90984370562

- 5 Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium oder eine Mischung  
mindestens zweier der vorgenannten Elemente vorgesehen  
ist und dass die Metall-Oberflächenschicht einen  
Widerstand, gemessen parallel zur Ober-  
flächenebene, von 10 bis 30  $\Omega$  bezogen auf ein Flächen-  
element von 1 cm Breite und 1 cm Länge in Stromrichtung  
aufweist.
- 10 22. Feststoffelektrolyt nach Anspruch 19, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass als Metall das Element Eisen, Nickel  
oder Kobalt oder eine Mischung mindestens zweier der  
vorgenannten Elemente vorgesehen ist.
- 15 23. Feststoffelektrolyt nach Anspruch 19, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass als Metall das Element Kupfer, Silber,  
Gold oder eine Mischung mindestens zweier der vorge-  
nannten Elemente vorgesehen ist.
24. Feststoffelektrolyt nach Anspruch 19, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass als Metall das Element Zink, Kadmium,  
Zinn oder Blei vorgesehen ist.

2821271

- 7 -

Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Metallen der Vertikalreihen IB und VIII des periodischen Systems, ferner von Zn, Cd, Sn und Pb auf einem Feststoffelektrolyten.

- 5 Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie ein danach hergestelltes Erzeugnis.

- 10 Von den Verfahren zur Beschichtung von elektronisch nichtleitenden Materialien sind vor allem Methoden des sogenannten stromlosen Abscheidens bekannt (z.B. F.A. Lowenheim Ed., "Modern Electroplating", Bd. Edition, Wiley-Interscience, New York 1974, Kapitel 28, "Plating of Nonconductors", S. 636 - 652, sowie die auf S. 652 - 655 genannten Literaturhinweise und Patente). Nach dieser Methode wird das zu be-
- 15 schichtende Substrat in ein das betreffende Metallion in einfacher oder komplexer Form enthaltendes Bad eingetaucht, dem sukzessive ein Reduktionsmittel beigegeben wird. In der Regel werden dem Bad noch weitere Zusätze als Stabilisatoren und Beschleuniger beigemischt. Die Substratoberfläche muss
- 20 derart beschaffen sein, dass sie die Reduktion des Metallions katalytisch beschleunigt. Oberflächen von elektronischen Nichtleitern müssen vorgängig des Einbringens ins Bad durch eine entsprechende Vorbehandlung aktiviert werden (z.B. durch Eintauchen in  $\text{Pd Cl}_2$ - oder  $\text{Sn Cl}_2$ -Lösungen).

- 25 Das vorgenannte Verfahren ist umständlich und aufwendig und seine Metallausbeute ist oft unwirtschaftlich, besonders wenn es sich um teure abzuscheidende Metalle (z.B. Edelmetalle) handelt. Die Bäder müssen äusserst genau bezüglich

909843/0562



p<sub>H</sub>-Wert, Konzentrationen der reagierenden Stoffe, Verunreinigungen, Temperatur und weiterer Betriebsgrößen überwacht und gesteuert werden. Oft ist es nicht möglich, eine wirtschaftlich tragbare Optimierung aller Parameter zu  
5 erreichen, so dass das Ergebnis weit hinter der Zielsetzung nachhinkt. Zudem zeigen durch stromloses Abscheiden beschichtete Feststoffelektrolyt-Substrate nur geringe elektrische Querleitfähigkeit, und die Metallschichten weisen ungenügende Haftfestigkeit im nachfolgenden Betrieb (Belastung der Elektrolysezelle) auf.  
10

An Metallüberzüge von ionenleitenden Materialien wie Feststoffelektrolyte und Ionenaustauscher-Membranen werden vom Betrieb her sehr harte Bedingungen gestellt. Die Metallschicht soll neben guter Haftung auf dem Substrat eine  
15 möglichst grosse spezifische Oberfläche und eine grosse elektronische Querleitfähigkeit unter gleichzeitiger Gewährleistung einer guten Durchlässigkeit (Porosität) gegenüber Flüssigkeiten und Gasen besitzen. Andererseits sollte der Aufwand an abzuscheidendem Metall pro Flächeneinheit  
20 des Substrats möglichst niedrig gehalten werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Metallabscheidungsverfahren sowie ein Mittel zu dessen Durchführung anzugeben, welches unter Umgehung von chemischen Reduktionsmitteln, Aktivatoren, Stabilisatoren und Beschleuniger  
25 und unter Vermeidung aufwendiger Ueberwachungsmethoden in einfacher und wirtschaftlicher Weise die Erzeugung von porösen, mehr oder weniger zusammenhängenden, fest haftenden und eine hohe elektrische Querleitfähigkeit aufweisenden Metallschichten auf einem elektronisch nichtleitenden Substrat gestattet.  
30

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass beim eingangs definierten Verfahren der Feststoffelektrolyt getrocknet, in einer das Metall als Salz enthaltenden Lösung behandelt, dass der derart imprägnierte Feststoffelektrolyt  
5 in destilliertem Wasser gespült, in eine Sandwich-Elektrolysezelle eingesetzt und einem Elektrolysevorgang unterworfen wird, derart, dass als Anode und als Kathode poröse unlösliche Elektroden verwendet werden und die Zelle mit destil-  
10 liertem Wasser konstanter Temperatur gespeist und unter einer konstanten Stromdichte gehalten wird.

Erfindungsgemäss ist die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens dadurch gekennzeichnet, dass zur Imprägnierung des Feststoffelektrolyten ein das abzuscheidende Metall in Form einer Salzlösung enthaltendes Bad und zur Ausführung  
15 der Elektrolyse eine Sandwich-Elektrolysezelle mit einer Platinnetz-Anode, einer Graphitfilz-Kathode und einer Zufuhrvorrichtung für destilliertes Wasser vorgesehen ist.

Der für das erfindungsgemässe Verfahren massgebende Leitgedanke besteht darin, den als Feststoffelektrolyten vorliegenden Träger zunächst mit dem in wässriger Lösung vorhandenen Metallsalz derart zu imprägnieren, dass letzteres in gelöster Form gleichmässig verteilt im  
20 Träger eingelagert wird, und dieses anschliessend einer Elektrolyse zu unterwerfen, wobei das Metall in elementarem Zustand in fein verteilter, fest haftender Form an  
25 der Trägeroberfläche kathodisch abgeschieden wird.

Weitere Einzelheiten des erfindungsgemässen Verfahrens, der Vorrichtung und des damit hergestellten Erzeugnisses ergeben sich aus den durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispielen.  
30

Dabei zeigt:

- Fig. 1 einen Querschnitt durch einen mit einer Metallsalzlösung getränkten Feststoffelektrolyten im Ausgangszustande,
- 5 Fig. 2 einen Querschnitt durch einen Feststoffelektrolyten mit Anode und Kathode und abgeschiedenem Metall zu Beginn der Elektrolyse,
- Fig. 3 einen Querschnitt durch einen Feststoffelektrolyten mit abgeschiedenem Metall in der Phase der fortgeschrittenen Elektrolyse,
- 10 Fig. 4 einen Querschnitt durch einen Feststoffelektrolyten mit abgeschiedenem Metall am Ende der Elektrolyse,
- Fig. 5 einen Schnitt durch eine Vorrichtung zur Abscheidung von Metallen (Sandwich-Elektrolysezelle).
- 15 In Fig. 1 ist ein Querschnitt durch einen Feststoffelektrolyten 1, welcher mit einer Metallsalzlösung 2 getränkt ist, vor Beginn der Elektrolyse dargestellt. Als Feststoffelektrolyt 1 kann ein Kunststoffpolymer, beispielsweise auf der Basis perfluorierter Sulfosäuren (unter dem Handelsnamen
- 20 "Nafion" bekannt) dienen. Die Metallsalzlösung 2 durchtränkt die Folie des Feststoffelektrolyten 1 vollständig, so dass eine gleichmässige Imprägnierung vorliegt. Die auf diese Art vorbereitete Folie wird in die weiter unten beschriebene Elektrolysezelle eingesetzt.
- 25 Fig. 2 zeigt einen Querschnitt durch den zwischen Elektroden eingesetzten Feststoffelektrolyten 1 kurz nach Beginn

- der Elektrolyse (1. Phase). Die Anode 3 wird dabei durch ein Platinnetz, die Kathode 4 durch einen Graphitfilz gebildet. Die Metallabscheidung 5 erfolgt zunächst in Form von an der Grenzfläche zur Kathode 4 gebildeten Globuliten, welche im Verlaufe des Prozesses tiefer in den durch die Folie gebildeten Feststoffelektrolyten 1 hineinwachsen. Gegenüber der an der Kathode 4 anliegenden Oberfläche von 1 bildet sich eine an Metallsalzimprägnierung 2 verarmte Zone 6 heraus.
- Fig. 3 zeigt einen Querschnitt durch den Feststoffelektrolyten 1 zu einem späteren Zeitpunkt der Elektrolyse (2. Phase). Die Metallabscheidung 7 hat hierbei schon eine gewisse Dichte erreicht und wächst mehr und mehr in die Folie hinein. Es bilden sich die verarmten Zonen 6 (Kathodenseite) und 9 (Anodenseite) aus, während gleichzeitig in der mittleren Zone die Metallsalzlösung 2 zu elementaren fein verteilten Metallpartikeln 8 reduziert wird.

In Fig. 4 ist ein Querschnitt durch den Feststoffelektrolyten 1 am Ende der Elektrolyse (3. Phase) dargestellt. Die fertige, mehr oder weniger zusammenhängende Metallabscheidung 10, welche eine verhältnismässig dichte Schicht hoher Querleitfähigkeit bildet, weist eine glänzende, glatte Metalloberfläche 11 auf, während die mit dem Feststoffelektrolyten 1 verbundene und mit ihm verankerte Metalloberfläche 12 matt und von dunkler Farbe ist, eine rauhe Kontur aufweist und die Poren von 1 ausfüllt.

Fig. 5 zeigt einen Schnitt durch eine Vorrichtung zur Abscheidung von Metallen in Form einer Sandwich-Elektrolysezelle. Das Elektrolysegefäß 13 ist mit Wasser 14 angefüllt, in welches die Sandwich-Elektrolysezelle derart ein-

taucht, dass sie vollständig mit Wasser überdeckt ist. 15  
ist der positive Anschluss für die Stromzuführung, welcher  
seinerseits über den entsprechenden Anschlusskontakt 16 mit  
der aus korrosionsbeständigem Stahl oder einer anderen ge-  
eigneten chemisch beständigen Legierung bestehenden posi-  
tiven Halteplatte 17 verbunden ist. Letztere weist der  
Wasserzufuhr dienende Kanäle 18 auf. Das aus dem mit Metall  
zu beschichtenden Feststoffelektrolyten sowie der Platinnetz-  
Anode 3 und der Graphitfilz-Kathode 4 bestehende Paket wird  
durch einen anodenseitigen (20) und einen kathodenseitigen  
(21) Abschlussrahmen zusammengehalten, wobei ersterer seiner-  
seits in einem Halterahmen (19) aus korrosionsbeständigem  
Stahl gefasst ist. 20 und 21 bestehen aus chemisch wider-  
standsfähigem Isoliermaterial, vorzugsweise aus Polytetra-  
fluoräthylen (Handelsname "Teflon"). Den Abschluss bildet  
die aus einer korrosionsbeständigen Legierung (z.B. nicht-  
rostender Stahl) bestehende, Kanäle 23 aufweisende Halteplat-  
te 22, an welcher über den Anschlusskontakt 24 der negative  
Anschluss 25 angebracht ist. Der Rahmen 19 und die Platte  
22 werden durch hier nicht weiter gezeichnete Verbindungselemente (z.B. Schrauben, Bolzen, Klammern) zusammengehalten.

#### Verfahrensbeispiel I:

0,5 g Diamminplatindinitrit, Formel  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$  wurden  
in 100 ml destillierten Wassers bei einer Temperatur von  
 $90^\circ\text{C}$  gelöst. Als Feststoffelektrolyt 1 wurde eine kreis-  
runde Folie von 30 mm Durchmesser aus einem Kunststoff-  
polymer auf der Basis perfluorierter Sulfosäuren (Handels-  
name "Nafion") verwendet. Die Folie wurde im trockenen, un-  
gequollenen Zustand in die  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2 (\text{NO}_2)_2$ -Lösung gegeben  
und während 30 min bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  darin be-  
lassen. Hierauf wurde die Folie aus dem Bad entfernt, mit

909843/0562

destilliertem Wasser abgespült und in die Elektrolyseeinrichtung gemäss Fig. 5 eingesetzt. Als Anode diente ein Platindrahtnetz 3 und als Kathode ein Graphitfilz 4. Die gesamte zusammengebaute Sandwich-Elektrolysezelle wurde  
5 in ein auf der konstanten Temperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  gehaltenes Bad bidestillierten Wassers 14 eingesetzt, vollständig eingetaucht und an eine konstante Stromquelle angeschlossen. Hierauf wurde während einer Stunde mit einer konstanten Stromdichte von  $0,5 \text{ A/cm}^2$  elektrolysiert, wobei sich an  
10 der Kathode u.a. Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff entwickelte. Nach beendigter Elektrolyse wies der beschichtete Feststoffelektrolyt 1 auf der Kathodenseite eine metallisch glänzende Pt-Oberflächenschicht 11 auf, während die Rückseite 12, durch die Folie 1 hindurch betrachtet, matt und  
15 schwarz erschien. Nach der Beschichtung wurde die Folie zwecks Entfernung von nicht abgeschiedenem Platin während 30 min in  $\text{ln-Salzsäure}$  ausgekocht. Die Struktur der Folie ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die an der Oberfläche der Folie abgeschiedene Menge wurde gravimetrisch zu durchschnittlich  $0,7 \text{ mg/cm}^2$  bestimmt.  
20

Die nach diesem Verfahren abgeschiedene Schichtdicke der Metallschicht betrug  $0,5 \mu$  bis  $2 \mu$  und die spezifische Oberfläche 50 bis  $150 \text{ cm}^2$  pro  $\text{cm}^2$  Feststoffoberfläche. Der spezifische Widerstand, gemessen parallel zur Oberflächenebene bezogen auf ein Flächenelement von 1 cm Breite und  
25 1 cm Länge in Stromrichtung wurde zu 10 bis  $30 \Omega$  bestimmt. Das Verfahren ist nicht auf die strikte Einhaltung obiger Betriebsparameter beschränkt. Insbesondere kann in vorteilhafter Weise die Konzentration des Komplexsalzes  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  innerhalb der Grenzen von 0,05 bis 0,6 g in 100 ml  
30 destillierten Wassers variieren. Sinngemäss werden bei niedrigeren Konzentrationen dünnere Metallschichten erzeugt.

909843/0562

Dasselbe gilt für die Durchführung der elektrolytischen Abscheidung. Die Stromdichte kann innerhalb der Grenzen von 0,1 bis 0,7 A/cm<sup>2</sup> und die Temperatur innerhalb derjenigen von 30 bis 60 °C gewählt werden.

- 5      Ferner ist die Art der Säurenachbehandlung der beschichteten Folie ziemlich irrelevant. Es kann auch heisse Schwefelsäure dazu verwendet werden.

Verfahrensbeispiel II:

- 10      0,1 g Rhodiumchloridhydrat, Formel  $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden in einem Becherglas in 50 ml destillierten Wassers aufgelöst. Die Lösung wurde auf 90°C erhitzt, um das Rhodium-Aquoion  $\text{Rh}^{3+}$  zu bilden, was am Farbumschlag von ursprünglich dunkelrot nach gelbrot erkannt werden kann. In diese Lösung wurde bei 90°C ein Stück der oben erwähnten "Nafion"-Folie von  
15      30 mm Durchmesser eingelegt. Nach einer Einwirkungsdauer von 30 min wurde die gelborange eingefärbte Folie aus der Rhodiumsalzlösung entfernt, mit destilliertem Wasser abgespült und gemäss Fig. 5 in die Elektrolyseeinrichtung eingebaut. Danach wurde in ähnlicher Weise wie unter Beispiel I  
20      beschrieben verfahren. Die Abscheidungsbedingungen waren: Temperatur 60°C; Stromdichte 0,1 A/cm<sup>2</sup>; Zeitdauer der Elektrolyse 1 h. Das Aussehen der beschichteten Folie glich demjenigen der Folie von Beispiel I: Metallisch glänzende Rhodium-Schicht. Die Nachbehandlung der Folie erfolgte in  
25      der unter Beispiel I beschriebenen Weise mit Salzsäure.

- Die Konzentration der zur Imprägnierung verwendeten Lösung kann im vorliegenden Fall innerhalb der Grenzen von 0,15 bis 0,25 g  $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pro 100 ml Wasser gewählt werden. Im übrigen gelten die unter Beispiel I gemachten Ausführungen.  
30

909843/0562

Verfahrensbeispiel III:

0,1 g Iridiumchloridhydrat, Formel  $\text{Ir Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden in 40 ml destillierten Wassers bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufgelöst. Die klare Lösung wurde mit 5 ml konzentrierter Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3_{\text{aq}}$ ) und 0,5 ml verdünnter Hydrazinlösung ( $\text{H}_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Dabei trat ein allmählicher Farbumschlag der Lösung nach violett hin ein. Nach einer Stunde wurde in die  $60^\circ\text{C}$  warme Lösung eine Kunststoff-Folie des unter Beispiel I erwähnten Typs von 3 cm Durchmesser eingetaucht, die Lösung auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und die Folie während 30 min bei dieser Temperatur imprägniert. Die mit Iridiumsalzen imprägnierte Folie, welche ein rötliches Aussehen hatte, wurde hierauf in die Elektrolysezelle nach Fig. 5 eingebaut. Die elektrolytische Abscheidung der Metalle wurde in einen geschlossenen, zu 2/3 mit destilliertem Wasser gefüllten, 1000 ml Inhalt aufweisenden Druckgefäß (Parr Instruments, General purpose bomb) bei einer Temperatur von  $140^\circ\text{C}$  und einem Druck von 14 bar durchgeführt. Die Elektrolysebedingungen waren: Stromdichte  $0,035 \text{ A/cm}^2$ ; Zeitdauer 30 min. Nach der Elektrolyse war die Nafion-Folie kathodenseitig mit einer metallisch glänzenden Iridiumschicht überzogen.

Die Konzentration der Lösung kann innerhalb der Grenzen 0,2 bis 0,3 g  $\text{Ir Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pro 100 ml Wasser gewählt werden. Die in Beispiel I gemachten zusätzlichen Bemerkungen gelten auch hier.

Verfahrensbeispiel IV:

0,1 g Rutheniumchloridhydrat, Formel  $\text{Ru Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden in 40 ml destillierten Wassers bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  aufgelöst. Die klare Lösung wurde mit 5 ml konzen-



- trierter Ammoniaklösung ( $\text{NH}_3 \text{ aq}$ ) und 0,5 ml verdünnter Hydrazinlösung ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) versetzt. Im übrigen wurde genau gleich wie unter Beispiel III angegeben verfahren. Das Ergebnis war das gleiche. Im übrigen gilt das unter
- 5 Beispiel III Gesagte.

In analoger Weise kann Osmium auf einer mit  $\text{Os Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  imprägnierten Kunststoff-Folie abgeschieden werden.

#### Verfahrensbeispiel V:

- 0,2 g wasserfreies Palladiumchlorid, Formel  $\text{Pd Cl}_2$  wurden
- 10 in 100 ml destillierten Wassers bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gelöst. In die Lösung wurde eine Nafion-Folie eingetaucht und während 30 min bei  $90^\circ\text{C}$  imprägniert. Die mit destilliertem Wasser abgespülte Folie wurde gemäss Beispiel I während einer Stunde bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$
- 15 und einer Stromdichte von  $0,1 \text{ A/cm}^2$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert.

Die Konzentration der Lösung kann im Bereich von 0,15 bis 0,25 g  $\text{Pd Cl}_2$  pro 100 ml Wasser frei gewählt werden.

#### Verfahrensbeispiel VI:

- 0,2 g wasserfreies Kupfersulfat, Formel  $\text{Cu SO}_4$  wurden in 100 ml destillierten Wassers gelöst und die Lösung auf eine Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gebracht. Eine Nafion-Folie wurde mit dieser Lösung bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  während 30 min imprägniert. Hierauf wurde ähnlich Beispiel I verfahren,
- 25 wobei die Elektrolysebedingungen wie folgt waren: Stromdichte  $0,1 \text{ A/cm}^2$ ; Temperatur 30 bis  $40^\circ\text{C}$ ; Zeitdauer 1 h.

Die Konzentration der Lösung kann von 0,15 bis 0,25 g  $\text{Cu SO}_4$  pro 100 ml Wasser gewählt werden.

809843/0562

Verfahrensbeispiel VII:

- 0,2 g Silbernitrat, Formel  $\text{Ag NO}_3$  wurden in 100 ml destillierten Wassers gelöst und die Lösung auf eine Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  gebracht. Eine Nafion-Folie wurde mit dieser Lösung gemäss Beispiel VI behandelt und unter analogen Bedingungen elektrolysiert.

Die Konzentration der Lösung kann von 0,15 bis 0,25 g  $\text{Ag NO}_3$  pro 100 ml Wasser variieren.

- In ähnlicher Weise wie in den vorgenannten Beispielen VI und VII lässt sich auch Gold abscheiden, wobei zweckmässigerweise vom dreiwertigen Chlorid ausgegangen wird.

Verfahrensbeispiel VIII:

- 0,5 g Nickelchloridhydrat, Formel  $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wurden in 100 ml destillierten Wassers gelöst. Die auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzte Lösung wurde zur Imprägnierung einer Nafion-Folie benutzt (Einwirkungsdauer: 30 min). Hierauf wurde die imprägnierte Folie während 30 min bei einer Stromdichte von  $0,2 \text{ A/cm}^2$  und einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert.

- Die Konzentration der Lösung kann innerhalb des Bereiches von 0,4 bis 0,6 g  $\text{Ni Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pro 100 ml Wasser variiert werden.

- Auf diese Weise lassen sich auch die Metalle Eisen und Kobalt abscheiden, wobei vorteilhafterweise von den Chloriden oder Sulfaten ausgegangen wird.

Verfahrensbeispiel IX:

0,5 g Zinkacetathydrat, Formel  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden

809843/0562

in 100 ml destillierten Wassers gelöst. In die Lösung wurde eine Nafion-Folie eingebracht und bei 90°C während 30 min imprägniert. Daraufhin wurde die Folie während 30 min bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 25°C in der Sandwich-Elektrolysezelle elektrolysiert.

Die Konzentration der Lösung kann 0,4 bis 0,6 g Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O pro 100 ml Wasser betragen.

Auf ähnliche Art lassen sich Ueberzüge aus Kadmium erzeugen, wobei in vorteilhafter Weise vom wasserhaltigen Azetat ausgegangen wird.

#### Verfahrensbeispiel X:

0,5 g Zinnsulfat, Formel Sn SO<sub>4</sub>, wurden in 100 ml destillierten Wassers gelöst und die Lösung auf eine Temperatur von 90°C gebracht. Eine Nafion-Folie wurde während 30 min bei einer Temperatur von 90°C mit dieser Lösung imprägniert, abgespült und in der Sandwich-Elektrolysezelle bei 60°C und einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> während 30 min elektrolysiert.

Die Lösungskonzentration kann zwischen 0,4 und 0,6 g Sn SO<sub>4</sub> pro 100 ml Wasser betragen.

#### Verfahrensbeispiel XI:

0,5 g Bleiazetathydrat, Formel Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O wurden in 100 ml destillierten Wassers gelöst, die Lösung auf eine Temperatur von 90°C gebracht und damit eine Nafion-Folie während 30 min imprägniert. Die imprägnierte Folie wurde hierauf während 30 min bei einer Stromdichte von 0,2 A/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur von 60°C elektrolysiert.

809843/0562

Die Lösung kann eine Konzentration im Bereich von 0,4 bis 0,6 g  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  pro 100 ml Wasser aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf obige Ausführungsbeispiele beschränkt. Es lassen sich insbesondere auch andere Kunststoffpolymere sowie anorganische (keramische) Feststoffelektrolyte auf diese Weise beschichten. Dabei können zur Imprägnierung auch andere als die oben genannten Metallsalzlösungen Anwendung finden. Bedingung ist, dass sich das Metall aus wässriger Lösung abscheiden lässt, dass der Feststoffelektrolyt unter den Abscheidungsbedingungen für Wasser und die zu transportierenden Metallionen genügend durchlässig ist und dass keine schädlichen Nebenreaktionen mit dem Wasser und dem Sauerstoff auftreten. Dies gilt vor allem für die an der Grenzfläche Feststoffelektrolyt/Kathode zunächst in atomarer Form abgeschiedenen Metalle selbst. Es versteht sich von selbst, dass die eine hohe Affinität zum Sauerstoff aufweisenden Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle für derartige Verfahren ausscheiden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung wird auf einfache Weise die Beschichtung von Feststoffelektrolyten mit Metallen, insbesondere mit Edelmetallen ermöglicht, wobei fest haftende, gas- und flüssigkeitsdurchlässige und gute physikalische Eigenschaften aufweisende Oberflächenschichten erzielt werden. Da das Metall nicht von aussen auf die Substratoberfläche aufgebracht wird sondern zunächst in Ionenform im Innern des Substrats in fein verteilter Form vorliegt und gewissermaßen von innen in die Oberfläche hineinwächst, ist die Verankerung der Metallpartikel besonders gut und ihre Haftfestigkeit ist unabhängig vom Wassergehalt des Feststoffelektrolyten, d.h. die Metallschicht blättert beim Ein-

trocknen der letzteren nicht ab.

Derart beschichtete Feststoffelektrolyte lassen sich besonders vorteilhaft in Elektrolysezellen verwenden, worunter insbesondere die Zelle zur Wasserstoffherstellung eine  
5 hervorragende Stellung einnimmt.

2821271

FIG. 1

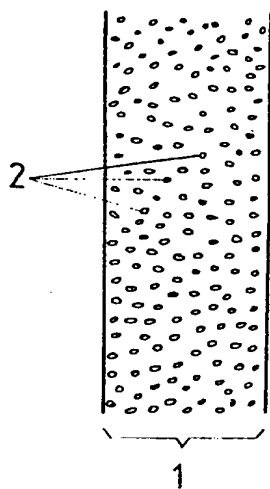


FIG. 2

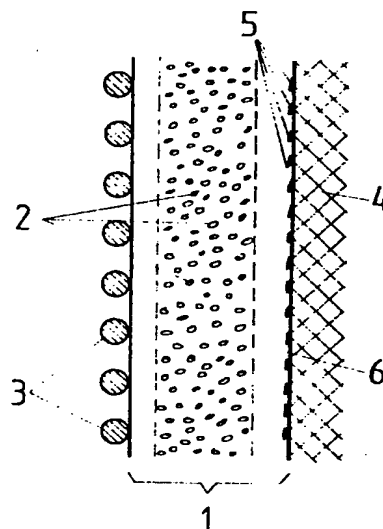


FIG. 3

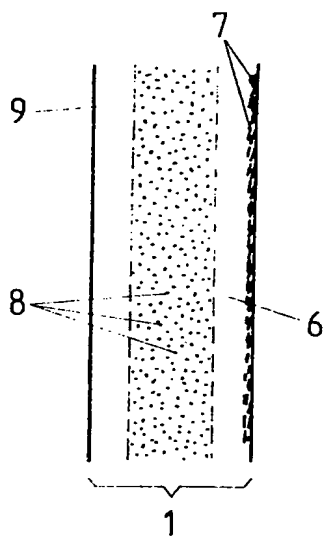
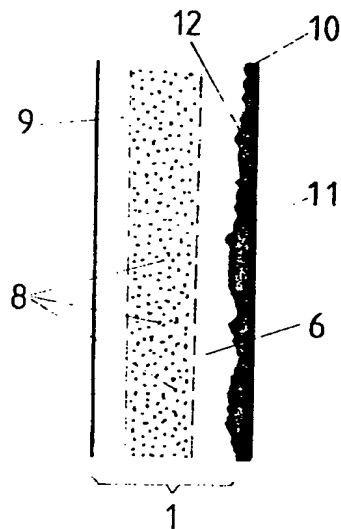


FIG. 4



909843/0562

47/78 2/1

ORIGINAL INSPECTED

- 21 -

2821271

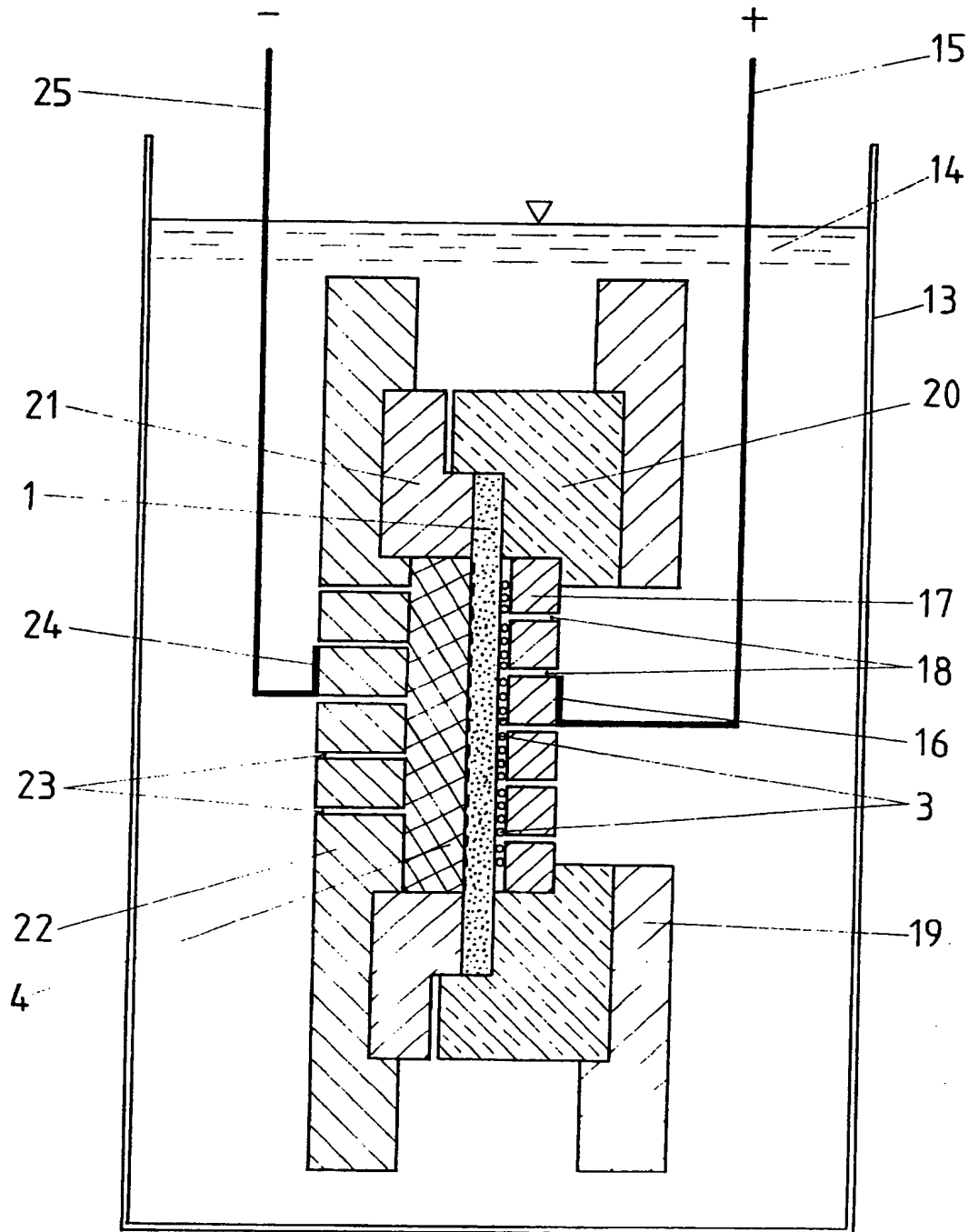
B e z e i c h n u n g s l i s t e

- 1 = Feststoffelektrolyt (Kunststoffpolymer)
- 2 = Imprägnierung mit Metallsalzlösung
- 3 = Platinnetz-Anode
- 4 = Graphitfilz-Kathode
- 5 = Metallabscheidung 1.Phase (Beginn der Elektrolyse)
- 6 = Verarmte Zone (Kathodenseite)
- 7 = Metallabscheidung 2.Phase (Fortgeschrittene Elektrolyse)
- 8 = Fein verteilte Metallpartikel im Festkörperelektrolyt
- 9 = Verarmte Zone (Anodenseite)
- 10 = Metallabscheidung 3.Phase (Ende der Elektrolyse)
- 11 = Glänzende, glatte Metalloberfläche
- 12 = Matte, dunkle Metalloberfläche (rauh, porenfüllend)
- 13 = Elektrolysegefäß
- 14 = Wasser
- 15 = Positiver Anschluss
- 16 = Positiver Anschlusskontakt
- 17 = Positive Halteplatte
- 18 = Kanäle in positiver Halteplatte
- 19 = Halterahmen
- 20 = Anodenseitiger Abschlussrahmen
- 21 = Kathodenseitiger Abschlussrahmen
- 22 = Negative Halteplatte
- 23 = Kanäle in negativer Halteplatte
- 24 = Negativer Anschlusskontakt
- 25 = Negativer Anschluss

909843/0562

- 22 -  
FIG. 5

2821271



909843/0562

4778 2.2